

Liquid Phase Epitaxial Growth of High Quality LiNbO₃ Thin-films and Characterization of Crystallographic and Ferroelectric-domain Structures

著者	川口 竜生
号	43
学位授与番号	1143
URL	http://hdl.handle.net/10097/38784

氏名・(本籍)	かわぐち たつ お 川 口 竜 生
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理第1143号
学位授与年月日	平成11年9月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
研究科, 専攻	平成3年3月28日 京都大学大学院工学研究科(修士課程) 化学工学専攻修了
学位論文題目	Liquid Phase Epitaxial Growth of High Quality LiNbO ₃ Thin-films and Characterization of Crystallographic and Ferroelectric-domain Structures (液相エピタキシャル成長法による高品質LiNbO ₃ 薄膜の作製とその結晶学 的および強誘電分極構造に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 福田 承 生 教授 荻野 博, 長瀬 賢 三

論 文 目 次

第1章	序論
第2章	新しいLPE法による高品質LN薄膜の作製
第3章	ストイキオメトリー
第4章	膜/基板界面での結晶構造
第5章	強誘電分極構造
第6章	応用
総括	

論 文 内 容 要 旨

第1章 序論

液相エピタキシャル (Liquid Phase Epitaxy: LPE) 法によるニオブ酸リチウム (LN) 薄膜に関する研究は1975～80年頃, フラックス探索や薄膜光導波路の提案が行われた後, 1991年頃から第2高調波発生 (SHG) デバイス, 光変調器等への応用が検討されたが, 膜の結晶性, 構造, 成長機構等に関する詳細検討は行われておらず未解明の部分が多い。そこで本研究では, LPE成長LN薄膜に関して, (1) 膜の結晶性と各種成膜条件の関係を明らかにし高品質エピタキシャル膜の形成法を確立すること, (2) 膜/基板界面における格子整合メカニズムを把握することにより膜の結晶構造を明らかにすること, (3) 膜組成 (ストイキオメトリー) および強誘電分極構造を支配する要因を解明することを目的とする。

第2章 新しいLPE法による高品質LN薄膜の作製

従来の均一過冷却溶液からLPE成長に対して、固液共存状態の溶液からの新しいLPE法を用いて成膜したLN薄膜の結晶性をX線ロックングカーブによって評価した結果、基板よりも結晶性の優れたエピタキシャル膜が作製できることを見だし、本法によって従来よりも高品質膜が得られる理由を自由エネルギー変化の観点から考察した。膜の結晶性に関してはX線トポグラフから基板に比べて欠陥密度が小さいことが確認された。膜の結晶性の膜厚依存性について検討した結果、膜厚が薄い ($<10\mu\text{m}$) 場合の結晶性の劣化が膜厚方向の格子定数変化に起因すること、また膜厚が厚い ($>30\mu\text{m}$) 場合の劣化が基板との熱膨張差に由来する歪みによることを示した。さらに基板との格子ミスマッチと成膜温度の関係を調べ、膜組成が基板よりもストイキオメトリック ($\text{Li/Nb}=1$) に近いと推定し、基板との格子整合を考慮した弾性変形モデルを提出し膜のLi/Nb比を推算する手法を提案した。

第3章 ストイキオメトリー

第2章で提案した弾性変形モデルの妥当性を検証するため、Li/Nb比を高感度で測定する方法として非線形光学効果を利用したSHG位相整合波長を測定する手法を提案した。LN薄膜においては弾性変形モデルから求めたLi/Nb比とSHG波長の相関がバルク結晶での報告と一致することを示し、推算されたLi/Nb比が妥当であることを検証した。さらに、より格子不整合の大きな系として、格子定数と組成についてVegard則が成立するTa置換膜 ($\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$: LNT) についてTa置換量 (x) と格子不整合および結晶性との関係を検討した。その結果、EPMA組成分析値とX線ロックングカーブによる格子不整合量の不一致が膜と基板のストイキオメトリーの差に起因することを示し、膜組成がほぼストイキオメトリック ($\text{Li}:[\text{Nb}+\text{Ta}]=1:1$) であることを確認した。またTa置換量が大きくなり格子ミスマッチが大きくなることで膜の結晶性が劣化することが判った。

第4章 膜/基板界面での結晶構造

第3章では膜の構造について主に組成と格子定数の関係から検討を行ったのに対し、本章では膜/基板界面での格子整合に関して、非対称反射を用いたX線逆格子マッピングを用いて構造解析を行い検証を加えた。その結果、ホモエピタキシャル成長 (LN/LN) 膜においては(2212)非対称反射の回折スポットが膜成長方向であるc軸方向にのみシフトしており、水平方向では膜と基板が格子整合していることが確認され膜はStrained構造であることが判明した。この場合、格子ミスマッチから計算される臨界膜厚よりも膜厚が厚いにも関わらず転位の発生による格子歪みの解放が起こっていないと考えられ、これは第2章で述べたように膜厚が薄い領域において格子定数が徐々に変化しているためであると考えられる。それに対して臨界膜厚を越えるヘテロエピタキシャル成長膜 (LNT/LN) においては非対称反射の回折スポットがa軸方向にもシフトしており膜はRelaxed構造であることが判明し、成長界面において格子不整合に起因する転位が存在することが明らかとなった。この結果は、第3章で述べたTa置換量が増加するに従って結晶性が劣化することに対応する。

第5章 強誘電分極構造

LPE成長時の強誘電分極構造の形成(特に分極反転現象)を支配する要因を明らかにするため基板方位、形状、膜及び基板組成の組み合わせを各種検討した結果、基板表面のZ方向成分の符号(±)により分極構造が決まり、反転現象は+Z傾斜面でのみ起こり、-Z面成分をもつ面では基板と同方向に単分域化するが、Z軸成分を持たない面(X面)では条件によっては多分域化することが判った。また矩形断面形状基板の端部に成長した膜(Edge-growth)の分極構造の観察結果から、分極境界面はZ軸に対して垂直方向に

形成されることを見いだした。これらの得られた知見をもとに、分極構造を制御した膜成長が可能かどうかを検討した。その結果、基板表面にZ方向成分を周期的にスイッチングする傾斜を設けることにより分極構造がコントロールされた膜成長が可能であることを確認した。また基板表面の傾斜が緩い場合は膜は基板面をスムージングするGroove-filingモード成長するのに対して、傾斜が急峻になるに従い基板面の凹凸が強調されるEdge-growthモードに移行することを見いだした。

第6章 応用

第5章で得られた分極構造制御に関する知見をもとに、周期分極反転構造の新しい形成プロセスを提案し、擬似位相整合(QPM)-SHGデバイスへの応用を検討した。薄膜光導波路構造(膜の屈折率>基板の屈折率)を満足し分極反転成長が可能な系として、基板を周期状溝構造を設けたMgドープLNの+Z面とし、LN薄膜を分極反転成長させたデバイスを作製することによりSHGによる青色レーザーの発振を実証した。その他LPE技術の特徴を活かす応用として、膜厚あるいは組成制御した多層膜構造のステップインデックス型光導波路の実現、ファイバー状結晶基板との組み合わせによるコアクラッド構造、ドーピングによる特性改良(Zn添加)することで耐光損傷得性が大幅に向上すること等を実証した。

総括

以上の通り、本研究によって以下のような成果が得られた。

1. 従来常識であった均一過冷却溶液からの成膜法に替わり、固液共存溶液を用いた新しい成膜プロセスによって、既存のバルク結晶を上回る結晶性のエピタキシャル薄膜が形成できた。また結晶性と各種成膜パラメータとの関係が明らかになった。
2. 膜の結晶構造に関して格子の弾性変形モデルを提出し、その妥当性を検証するためX線ロックインカーブ、逆格子マッピング、SHG位相整合波長等の評価手法を適用し、膜/基板界面での格子整合メカニズムが明らかになった。
3. 強誘電分極構造を決定する要因について結晶方位、組成、形状等のパラメータとの関係を詳細に検討し明らかにするとともに、新しい分極構造制御の手法を開発した。さらに分極制御を利用したQPM-SHGデバイスに応用することにより実証した。

論文審査の結果の要旨

液相エピタキシャル(LPE)法によるニオブ酸リチウム(LN)薄膜は第2高調波発生(SHG)素子等へ応用が検討されているが、膜の結晶性、構造、成長機構等に関しては未解明の部分が多い。本研究はLPE-LN薄膜に関して、(1)結晶性と各種成長条件の関係を明らかにし高品質エピ膜形成法を確立する、(2)膜/基板界面の格子整合メカニズムと結晶構造を明らかにする、(3)膜組成（ストイキオメトリー）および強誘電分極構造を支配する要因を解明することを目的とする。

従来の均一過冷却溶液に対し、固液共存溶液からの新しいLPE法により成膜した膜をX線ロックインガープにより評価した結果、基板よりも優れた結晶性が得られることを見だし、その理由を自由エネルギー変化の観点から考察した。基板との格子ミスマッチの成膜温度依存性から膜組成がストイキオメトリックに近いと推定し、格子整合を考慮した弾性変形モデルを提出した。その妥当性を検証するため非線形光学効果を利用してLi/Nb比を測定する手法を提案し、推算されるLi/Nb比と一致することを確認した。格子整合メカニズムに関してX線逆格子マッピングによる構造解析からホモエピ膜では臨界膜厚を越えてもStrained構造であるのに対し、ヘテロエピ成長の場合はRelaxed構造となることを明らかにした。分極反転現象に関して方位、形状、組成との関係を調べ、基板面のZ方向成分により分極構造が決まることを明らかにし、さらに基板面の組成の傾斜制御により分極構造と成長モードを制御した成長が可能であることを確認した。周期分極反転構造の新しい形成プロセスを提案し擬似位相整合(QPM)-SHGを作製しブルーレーザー発振を実証した。

以上の通り本研究によって以下の新しい知見が得られた。固液共存溶液を用いた新しい成膜法により既存バルク結晶を上回る結晶性の膜成長が可能となった。膜の結晶構造に関する弾性変形モデルを提出し妥当性を確認した。強誘電分極構造を決定する要因について各種パラメータとの関係を明らかにし新しい分極構造制御の手法を開発した。

以上、本研究の成果は本論文が博士論文としての内容を十分に満たし、提出者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、川口竜生提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。